

腐蚀电化学原理

第二版

曹楚南 编著

化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

腐蚀电化学原理 / 曹楚南编著. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2004.4
ISBN 7-5025-5187-5

I. 腐... II. 曹... III. 腐蚀-电化学保护 IV. TG174.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 006229 号

腐蚀电化学原理

第二版

曹楚南 编著

责任编辑: 段志兵

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×960 毫米 1/16 印张 21¼ 字数 385 千字

2004 年 4 月第 2 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5187-5/TQ·1924

定 价: 42.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

再版前言

本书的第一版写成于 1983 年，出版于 1985 年 12 月。在第一版的前言中，曾做了如下的论述：“腐蚀电化学，简单说来，就是以腐蚀金属电极为研究对象的电化学。腐蚀金属电极具有一些特点，如：在没有外电流的自然电位（腐蚀电位）下，腐蚀金属电极表面上有两个或更多个电极反应同时进行，腐蚀电位是两个或多个电极反应相耦合的非平衡电位；从腐蚀金属电极上测得的动力学曲线——极化曲线，是两个或多个电极反应的动力学曲线的合成曲线；在许多情况下，腐蚀金属电极实际上是一个多电极系统，而这种多电极系统的形成对于金属破坏的速度和分布有着重要的影响；由于腐蚀金属电极的表面状况不断变化，需要发展各种快速的电化学测量方法以追踪腐蚀金属电极在各瞬间的表面状况下的电化学行为等等。腐蚀金属电极的这些特点，使得腐蚀电化学除了具有与电化学的其他领域相同的基本方面外，还有自己的特色。”

作为论述金属的电化学腐蚀过程的发生与发展过程及其电化学研究方法的基本原理的论著《腐蚀电化学原理》，主要目的是建立起电化学的基本理论与金属腐蚀理论之间的一座不可缺少的桥梁，沟通电化学与金属腐蚀这两门科学。本书第一版出版以前，在高等学校的有关金属腐蚀的教学和研究工作中，一个颇为使人困惑的问题是如何将电化学中阐述的理论应用于腐蚀科学。现在看来，为此，有两个重要问题是值得重视的：第一个问题是对于发生金属腐蚀过程的热力学原因的深入认识，如果不能清晰地认识这个问题，就会简单地将金属腐蚀过程的发生原因归之于由不同电位的金属接触而形成的腐蚀电池，使金属腐蚀理论很难进一步深入下去；另一个问题是一般电化学中阐述的理论主要是有关可逆状态下的电化学过程的理论，而对于金属腐蚀过程来说，腐蚀金属电极上所发生的电极过程一般都是不可逆的电极过程，所以在金属腐蚀科学中应用电化学的有关理论时，要注意可逆过程与不可逆过程之间的差异，否则往往会对一些现象做出不正确的解释。例如，一般的金属腐蚀学论著中以可逆的电极过程为基础来讨论扩散过程，利用能斯特（Nernst）方程式来解释供氧差异腐蚀电池等等。

为了将电化学中的关于可逆电极过程的热力学理论与腐蚀电化学中关于电极过程的动力学理论更好地衔接，本书的特点之一是专门有一章——第 2 章——讨论与金属腐蚀有关的电极过程的不可逆热力学问题。

自 20 世纪 80 年代以来，微电子技术和计算机技术的发展成了影响腐蚀电化

学的测量和研究技术的重要因素，使后者有了较多进展。因此在本书修订为第二版时，将第一版的第六章“腐蚀过程动力学参数的测量”的内容作了较大修改，修改成第6章“腐蚀电化学的稳态测量与数据处理”和第7章“腐蚀电化学的瞬态测量与数据处理”两章。另外，利用 Kelvin 探头测量薄水膜下金属表面的腐蚀电位可以说是近二十多年来在腐蚀电化学的测量技术方面最重大的进展。因为，利用这种技术，不需要测量参比电极与腐蚀金属电极之间的电动势，解决了用通常的方法测量薄水膜下金属表面的腐蚀电位时难于在薄水膜中安装参比电极的问题。因此在第12章（相当于第一版的第十章）“电化学实验技术”中，专门添加了“Kelvin 探头”一节，介绍这一技术的原理。

可能正是微电子技术和计算机技术的发展，使本来在电化学研究中测量过程比较繁复的交流阻抗的应用研究从20世纪80年代起愈来愈普遍，以致在20世纪80年代后期国际上不少知名的电化学家建议将以前的电化学中的交流阻抗测量作为一个学术领域，更名为电化学阻抗谱（Electrochemical Impedance Spectroscopy，简称为EIS），并于1989年6月在法国举行了第1届EIS国际学术会议（The First Symposium on EIS）。会议决定自此以后每3年举行一届EIS国际学术会议。在首届会议上发表的150篇论文中，有三分之一以上是研究金属的腐蚀与防护的电化学阻抗谱的文章。利用电化学阻抗谱研究电化学腐蚀过程的主要长处是，可以像瞬态测量那样获得整个动力学过程中的一些子过程或反应步骤的动力学信息，由于是在频率域测量，所以高频区的阻抗谱反映速度快的子过程的特征，低频区的阻抗谱则反映速度慢的子过程或慢的反应步骤的特征。虽然从原则上讲，通过瞬态测量也可以获得总的动力学过程中的子过程的信息，但这需要经过困难的数学处理才能实现，所以实际上测量比较复杂的电极过程的时间域的瞬态曲线并进行数学处理的难度是很大的。而在频率域的电化学阻抗谱的测量中，可以从不同频率区域的阻抗谱曲线研究总的电极过程中涉及的子过程。在电化学研究中进行电化学阻抗谱测量的另一个好处是可以获得电极表面状态的信息，至少可以测得电极表面的界面电容的数值。这对于研究金属表面状态的变化对电化学腐蚀过程的影响，例如缓蚀剂在腐蚀金属电极表面上的吸附，是很有用的。另外，如果金属表面上覆盖了涂层，尤其是覆盖了有机涂层，用一般的腐蚀电化学研究方法很难研究，但利用阻抗谱测量，可以比较方便地判别涂层保护性能的好坏和涂层在腐蚀介质的作用下的破坏情况。所以，从20世纪80年代中期开始，国际上发表了很多关于金属表面上涂层的阻抗谱研究的工作。

传统的电化学中对于阻抗谱的讨论主要是针对可逆的电极过程的，虽然一开始都指出阻抗谱的测量必须满足三个前提条件：因果性、线性和稳定性，但实际上对于电极过程在什么情况下才满足稳定性条件的问题，并没有给予重视。又由

于习惯上依靠用线性电学元件（电阻 电容 电感）作为等效元件构成的等效电路来解释实验测得的电化学阻抗谱，引起了一些理论问题，例如：实验所测得的一幅电化学阻抗谱图，是否只有一个等效电路与其对应？如果同一幅实验测得的电化学阻抗谱图可以用具有不同数值的等效元件参数的不同等效电路的阻抗谱来模拟，如何才能正确解释测得的电化学阻抗谱图？另外，像等效电感这样的等效元件，究竟在电极过程中有什么物理意义，相应于电极反应中的什么样的过程？本书的编著者在 1987 年至 1991 年期间，任国家自然科学基金重大项目“腐蚀与防护中若干机理问题研究”的主持人，并任该项目中的子课题“缓蚀剂作用机理”研究的课题负责人和参加另外两个子课题“金属的钝化机理”和“局部腐蚀机理”两个子课题的研究，与合作者分别为这三个课题的研究进行了很多腐蚀体系的电化学阻抗谱测量，在对这些实验结果进行理论探讨时注意到：对于不可逆的电极过程，需要从理论上探讨电极过程的稳定性条件和电极表面状态对电化学阻抗谱的影响。经过几年的实验研究和理论探索，形成了新的电化学阻抗谱理论，也称电化学阻抗谱的数学模型。从这个理论可以得到各种等效电路，并对等效元件的物理意义给予了理论解释。由于这个理论的出发点是针对不可逆的电极过程的，所以对腐蚀金属电极上测得的电化学阻抗谱，应用这个理论，更为合适、方便。现在，这个理论已为腐蚀科学工作者所认可，并成功地应用于磨损腐蚀（金属学报，2001，37：745）和油管钢的 CO₂ 腐蚀（金属学报，2003，39：94）研究，同时也为其他电化学领域如燃料电池的研究（*Electrochimica Acta*, 2001, 46：4397；*J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149：A615）所应用。当然，对于有涂层覆盖的腐蚀金属电极，不能用数学模型来描述其阻抗谱，而只能用等效电路作为物理模型来描述。但即使这样，我们在 20 世纪 90 年代也进行了研究，归并成涂层在腐蚀介质中浸泡初期 浸泡中期和浸泡后期的 6 种典型的等效电路。在本书第二版的第 8 章“电化学阻抗谱”中，对这些新进展的主要内容都扼要地进行了介绍。另外，本书第二版的第 8 章与第一版的第七章“交流阻抗”相比还有一个显著的不同点是：考虑到现在在国内测量电化学阻抗谱的实验都是用现成的仪器，所以将第一版第七章的 7.3 节“以正弦波激励信号测量交流阻抗的方法”的内容删除了。

本书第一版在 1983 年定稿时，还不能对缓蚀剂作用的腐蚀电化学问题作原理性的论述。但是，经过 20 世纪 80~90 年代，特别是在进行上述国家自然科学基金重大项目“腐蚀与防护若干机理研究”期间，对界面型缓蚀剂在腐蚀金属电极表面上吸附以后的腐蚀电化学行为的研究有了显著的进展。所以在本书第二版的修订过程中，专门为本书增加了一章论述有关缓蚀剂的腐蚀电化学——第 9 章“关于缓蚀剂的腐蚀电化学”。编著者深信，本章中讨论到的问题，无论是

关于界面型缓蚀剂的“几何覆盖效应”和“负催化效应”的区分，还是缓蚀剂的阳极脱附问题，都是缓蚀剂的研究和应用中的重要科学问题。

修订后的第二版的第 10 章“金属的钝化”和第 11 章“金属的局部腐蚀”分别与第一版的第八章“钝化”和第九章“金属局部腐蚀”相对应，但是增加了新的内容。

总的说来，在第二版修订时，除了第 1 章至第 3 章以及第 5 章保持第一版的内容，没有重要的修订外，其余各章或多或少都增加了一些新的内容。另外，附录的 5 个表是在其他电化学著作中可以查到的，其中附表 1、附表 3 至附表 5 是原来的第一版中列于正文的有关章节中的，但为了便于读者查阅，现在都改为附录的表。附表 2 是第一版没有的，但常需查阅，故在第二版中增加了这个表。

科学总是不断随时间进展的。本书的编著者视野不广，在修订时对这二十年中腐蚀电化学的进展肯定不能总结得很全面深入。希望国内有更好的关于腐蚀电化学的著作出版。

曹楚南

2003 年 10 月

目 录

第 1 章 电极电位与平衡电位	1
1.1 电极系统和电极反应.....	1
1.2 电化学位.....	6
1.3 电极电位和平衡电位.....	10
1.4 E_c -pH 图	16
1.5 布拜图.....	20
参考文献	24
第 2 章 非平衡电位	25
2.1 电极反应的过电位.....	25
2.2 原电池中的不可逆过程.....	29
2.3 腐蚀电池.....	32
2.4 混合电位.....	34
2.5 多电极系统.....	39
参考文献	44
第 3 章 电极反应速度	45
3.1 电极系统的界面结构.....	45
3.2 电极反应速度.....	52
3.3 溶液中的扩散速度.....	60
参考文献	68
第 4 章 活性区的均匀腐蚀	69
4.1 影响腐蚀电位和腐蚀速度的电化学参数.....	69
4.2 铁的酸腐蚀.....	74
4.3 析氢反应.....	79
4.4 铁的阳极溶解反应.....	85
参考文献	93
第 5 章 腐蚀金属电极的极化行为	94
5.1 腐蚀金属电极的极化曲线.....	94
5.2 接触腐蚀和腐蚀微电池.....	99
5.3 差数效应和阴极保护效应	107

5.4 杂散电流和交流电效应	113
参考文献.....	116
第 6 章 腐蚀电化学的稳态测量与数据处理.....	117
6.1 稳态与瞬态	117
6.2 线性极化数据处理	120
6.3 弱极化测量数据处理	132
6.4 强极化测量数据处理	143
参考文献.....	150
第 7 章 腐蚀电化学的瞬态测量与数据处理.....	151
7.1 瞬态测量的类型	151
7.2 恒电流阶跃线性响应	154
7.3 断电流瞬态响应	157
7.4 恒电量放电瞬态响应	159
7.5 恒电位阶跃线性响应	161
7.6 多个时间常数线性体系恒电位阶跃瞬态响应	164
参考文献.....	166
第 8 章 电化学阻抗谱.....	169
8.1 阻抗与导纳——阻纳	169
8.2 复合元件的阻纳	174
8.3 电极过程的等效电路	184
8.4 电化学阻抗谱 (EIS) 的数学表达式	190
8.5 混合电位下的 EIS	199
8.6 扩散过程引起的阻抗	207
8.7 有机涂层下的金属电极的阻抗谱	217
8.7.1 涂层体系的电化学阻抗谱特征及其等效电路模型	218
8.7.2 涂层防护性能的评价	222
8.8 时频转换	224
参考文献.....	231
第 9 章 关于缓蚀剂的腐蚀电化学.....	232
9.1 缓蚀剂的定义及其分类	232
9.2 缓蚀剂的作用系数	234
9.3 缓蚀效率的电化学测量	237
9.4 有缓蚀剂吸附时的 EIS	239
9.5 缓蚀剂的吸附等温式与阳极脱附	246

参考文献.....	250
第 10 章 金属的钝化	251
10.1 金属电极的阳极溶解曲线.....	251
10.2 金属的钝化过程.....	259
10.3 金属的自钝化过程.....	263
10.4 金属钝化过程中和钝态下的 EIS	268
10.4.1 金属钝化过程中的电化学阻抗谱.....	268
10.4.2 金属电极在钝性电位区的电化学阻抗谱.....	271
参考文献.....	275
第 11 章 金属的局部腐蚀	276
11.1 导致局部腐蚀的电化学条件.....	276
11.2 供氧差异腐蚀电池.....	279
11.3 隙缝腐蚀.....	284
11.4 钝性金属的小孔腐蚀.....	287
11.4.1 小孔腐蚀的发生.....	287
11.4.2 小孔腐蚀的发展过程.....	297
参考文献.....	304
第 12 章 电化学实验技术	306
12.1 电化学测量方法.....	306
12.2 极化电源.....	312
12.3 极化曲线的测量.....	318
12.4 Kelvin 探头	322
参考文献.....	325
附录	326
附表 1 常用参比电极在 25℃ 时对标准氢电极的电位.....	326
附表 2 一些电极反应的标准电位	326
附表 3 若干水溶液的电极系统的零电荷电位	330
附表 4 不同金属上析氢反应的交换电流密度	331
附表 5 温度对于不同浓度 KCl 溶液的甘汞电极电位的影响.....	331

第 1 章 电极电位与平衡电位

1.1 电极系统和电极反应

电化学腐蚀是腐蚀电池的电极反应的结果。腐蚀电化学的主要内容就是研究同腐蚀电池的电极反应有关的问题。因此，首先对什么是电极反应要有一个明确的概念。但是，在讨论电极反应的概念之前，还应先讨论一下“电极系统”这个概念。

能够导电的物体，称为导体。但从导体中形成电流的荷电粒子来看，则显然可以将导体分成两类：一类中，在电场的作用下向一定方向移动的荷电粒子是电子或带正电荷的电子空穴。这一类导体叫做电子导体，它既包括普通的金属导体，也包括半导体。另外还有一类导体，在这类导体中，在电场作用下向一定方向移动的荷电粒子是带正电荷的或带负电荷的离子。这一类导体叫做离子导体。例如电解质溶液或熔融盐就是这类导体。

我们把一个系统中由化学性质和物理性质一致的物质所组成而与系统中的其他部分之间有“界面”隔开的集合体，叫做“相”。如果一个系统由两个相组成，其中一个相是电子导体，称为电子导体相，而另一个相是离子导体，称为离子导体相，而且在这个系统中有电荷从一个相通过两个相的界面转移到另一个相，这个系统就叫做电极系统。

这样定义的电极系统的主要特征是：伴随着电荷在两相之间转移，不可避免地同时会在两相之间的界面上发生物质的变化——由一种物质变为另一种物质，即化学变化。

如果互相接触的两个相都是电子导体相，虽然两个相由不同的物质组成，但在两个相之间有电荷转移时，只不过是电子从一个电子导体相穿越两相之间的界面进入另一个电子导体相，在两相界面上并不发生化学变化。但是如果互相接触的是两种非同类的导体，则在电荷从一个导体相穿越界面转移到另一个导体相中时，这个过程必然要依靠两种不同类型的荷电粒子——电子和离子——之间互相转移电荷的过程来实现。这个过程也就是某种物质得到或失去价电子的过程，而这正是化学变化的基本特征。

因此，可以这样来定义电极反应：在电极系统中伴随着两个非同类导体之间的电荷转移而在两相界面上发生的化学反应，称为电极反应。

本书要讨论的电极系统只限于由金属与电解质溶液两种不同类型的导体组成的系统。下面举四个电极反应的例子，它们代表了本书所讨论的电极系统中的四种不同类型的电极反应。

例 1 一块金属铜片浸在清除了氧的 CuSO_4 的水溶液中。此时，电子导体是金属 Cu ，离子导体是 CuSO_4 的水溶液；这两种导体构成一个电极系统。当两相之间发生电荷转移过程时，在两相界面上，也就是在与溶液接触的 Cu 表面上，同时发生如下的物质变化

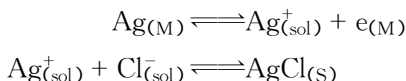


式中右下角的括号中标注的是该物质所存在的相。 e 表示电子。每一个电子带有 $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ (库仑) 的负电荷。伴随着正电荷从电子导体相 (金属铜) 转移到离子导体相 (CuSO_4 的水溶液)，在铜的表面上有 Cu 原子失去 2 个电子而变成了溶液中的正两价的 Cu^{2+} ，式 (1-1-1) 自左向右进行；相反，伴随着正电荷从离子导体相转移到电子导体相，则发生相反的过程，式 (1-1-1) 自右向左进行。式 (1-1-1) 所表示的，就是一个电极反应。

例 2 一块表面上覆盖有 AgCl 膜层的银片浸在 NaCl 的水溶液中。在电子导体相 Ag 与离子导体相 NaCl 的水溶液这两相之间有电荷转移时，发生如下的电极反应



这个电极反应同上一个电极反应的差别仅仅在于：电极反应的产物是处于两相界面上的固体，因为式 (1-1-2) 实际上是由下列两个反应所组成



例 3 一块铂片浸在 H_2 气体下的 HCl 溶液中。此时构成电极系统的是电子导体相 Pt 和离子导体相 HCl 的水溶液。两相界面上在有电荷转移时发生的电极反应是



例 4 由一块铂片浸在含有正铁离子 (Fe^{3+}) 和亚铁离子 (Fe^{2+}) 的水溶液构成的电极系统中，发生的电极反应是



因此，关于电极系统和电极反应这两个术语的意义是明确的。但是在电化学文献中经常用到的术语“电极”，含义却并不是很肯定。实际上，在电化学文献中视场合之不同，术语“电极”具有如下两个不同的含义。

在多数场合下，仅指组成电极系统的电子导体相或电子导体材料。在说明电

化学测量实验装置时我们常遇到“工作电极”、“辅助电极”等术语，就是前者的例子；而我们常常遇到的“铂电极”、“石墨电极”、“铁电极”等提法就是后者的例子。通常把电极系统中电子导体相与同它接触的离子导体相之间的界面称为“电极表面”，也来源于这个含义。又如：有时把上述例 1 中的 Cu 称为铜电极，当式 (1-1-1) 自左向右进行时，我们说铜离子离开电极进入溶液。当式 (1-1-4) 自右向左进行时，我们说正铁离子从电极得到电子而变成亚铁离子。凡此等等，都是属于这一含义。

但在少数场合下，当我们说到某种电极时，指的是电极反应或整个电极系统而不只是指电子导体材料。例如，我们往往把上述例 3 称为“氢电极”，以表示在某种金属（铂）表面上进行的氢与氢离子互相转化的电极反应。又如，在电化学中常常使用的术语“参比电极”，指的也是某一特定的电极系统及相应的电极反应，而不是仅指电子导体材料。

在本书中，也将随情况之不同，按上述两种不同的含义使用术语“电极”。

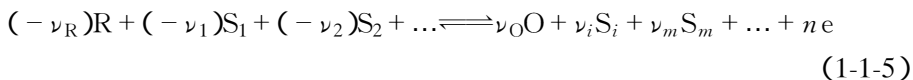
现在，我们围绕上述四个例子，讨论电极反应的一些主要特点。

(1) 既然所有的电极反应都是化学反应，因此所有关于化学反应的一些基本定律如当量定律、质量作用定律等等，也都适用于电极反应。但是，电极反应又有不同于一般的化学反应的特点。最重要的特点是，电极反应是伴随着两类不同的导体相之间的电荷转移过程发生的，因此在它的反应式中就包含有 $e_{(\text{电极})}$ 作为反应物（其他反应物从电极取得电子并与之结合）或反应产物（其他反应物释放电子给予电极）。也就是，在电极反应进行时，电极材料必须释放或接纳电子。因此电极反应受到电极系统的两个导体相之间的界面层的电学状态的影响。所以，比之一般的化学反应，电极反应多了一个表征电极系统界面层的电学状态的状态变量，而且对于电极反应来说，这是一个十分重要的状态变量。关于这个问题，在第 3 章还要讨论。另外一个值得注意的电极反应的特点是：由于电极材料中的电子参与电极反应，电极反应就必须发生在电极材料的表面上。因此电极反应具有表面反应的特点，电极材料表面的状况对于电极反应的进行有很大影响。例如，在上述例 3 中， H_2 处于气相， H^+ 处于液相，但反应物之一是 $e_{(\text{M})}$ ，所以这个电极反应仍发生在电极表面上，电极表面状况对于反应的进行有很大影响。

(2) 在电极反应式一侧的反应物中，至少有一种物质失去电子，将电子给予电极；而在反应式另一侧的反应物中，至少有一种物质从电极上得到电子。我们知道，当一种物质失去电子时，它就被氧化了；当一种物质得到电子时，它就被还原了。所以电极反应毫无例外都是氧化-还原反应。它同普通化学反应中的氧化-还原反应不同之处是：普通的化学反应中的氧化-还原反应进行时，直接在氧化剂与还原剂之间转移电子，即还原剂的电子转移给氧化剂。还原剂失去电

子，氧化剂得到电子，得失电子的过程同时进行。所以整个氧化-还原反应中既有氧化反应，又有还原反应，两者是同时而等当地进行的。但是一个电极反应则只有整个氧化-还原反应中的一半：或是氧化反应，或是还原反应。例如上述式 (1-1-1) ~ 式 (1-1-4)，当反应自左向右进行时，是氧化反应——反应物被氧化；当反应自右向左进行时，是还原反应——反应物被还原。所以一个电极反应的反应物中只有被氧化的或被还原的物质，这些物质既不像整个氧化-还原反应中的还原剂那样，在其本身被氧化的同时还使其他物质还原，也不像氧化剂那样，在其本身被还原的同时还使其他物质氧化。故氧化剂和还原剂的概念不能应用于单个电极反应。只有当由两个电极反应组成一个原电池时，才能应用氧化剂和还原剂的概念。

一种物质，在失去电子后，跟原来的状态相比，是处于氧化状态。我们把处于氧化状态的物质叫做氧化体。一种物质在得到电子后，跟原来的状态相比，是处于还原状态。我们把处于还原状态的物质叫做还原体。一个电极反应就是氧化体与还原体互相转化的反应。我们用 O 代表氧化体，R 代表还原体，S 代表在电极反应中氧化状态没有发生变化的物质，并在本书中约定，在写一个可逆的（既表示自左向右进行、也表示反方向地自右向左进行的）电极反应时，将还原体写在反应式的左方，氧化体写在反应式的右方^①。并约定，左方的化学计量系数用带负号的符号表示，右方的化学计量系数用带正号的符号表示。一个可逆地进行的电极反应就可以表示为



式中， ν_j 是第 j 种物质的化学计量系数； n 是电极反应中电子 e 的化学计量系数。为简便起见，式中省略了注明各种参与反应的物质和电子所存在的相的符号。例如：

在式 (1-1-1) 中， $\nu_R = -1$ ， $\nu_O = 1$ ， $n = 2$ ；

在式 (1-1-2) 中， $\nu_R = -1$ ， $\nu_1 = -1$ ， $\nu_O = 1$ ， $n = 1$ ；

在式 (1-1-3) 中， $\nu_R = -\frac{1}{2}$ ， $\nu_O = 1$ ， $n = 1$ ；

在式 (1-1-4) 中， $\nu_R = -1$ ， $\nu_O = 1$ ， $n = 1$ 。

由于电极反应总是伴随着电荷的转移过程进行的，所以在电极反应式中总是在氧化体的一侧出现电子 e 这一项。在电荷的转移量与反应物质的变化量之间存

^① 对于不可逆地进行的电极反应，即对于逆反应可以忽略的电极反应，则在写反应式时，一律将反应物写在反应式的左方，反应产物写在反应式的右方。

在着当量关系。表达这种当量关系的就是著名的法拉第 (Faraday) 定律：在电极反应中，当 1mol 的氧化体转化成为还原体时，前者需要从电极取得 n 个法拉第常数的电量的电子；而当 1mol 还原体转化成为氧化体时，电极从还原体得到数值等于 n 个法拉第常数的电量的电子。1mol 电子 e 的电量称为法拉第常数，其电量值约为 96494 C (库仑)，通常按 96500 C 计算，本书用符号 F 表示。

我们还约定，当电极反应进行的方向是从还原体的体系向氧化体的体系转化时，亦即，当电极反应是从式 (1-1-5) 的左侧向反应式的右侧进行时，称这个电极反应是按阳极反应方向进行，或称这个电极反应是阳极反应。相反，当电极反应进行的方向是由氧化体与电子结合而成为还原体时，亦即，当电极反应是从式 (1-1-5) 的右侧向反应式的左侧进行时，称这个电极反应是按阴极反应方向进行的，或称这个电极反应是阴极反应。

(3) 上述四个电极反应的例子可以分成两种不同的类型。例 3 和例 4 是一种类型，在这一类型中，电极材料本身并不参加电极反应。在这种情况下，电极材料所起的作用有二：一是提供电子给氧化体或是接受来自还原体的电子；二是，它的表面是进行电极反应的场所。因此，电极材料对有关物质的吸附作用、在电极表面上形成的中间产物的情况等等，会影响到电极反应的进行。

例 1 和例 2 是另一种类型，其特点是：电极材料本身参加电极反应。在这一类电极反应中，还原体是电极材料本身，氧化体是它的离子或化合物。我们把这一类电极反应简称为金属电极反应。

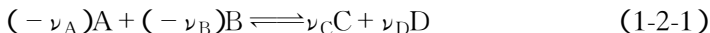
但是每一类型中的两个例子也不一样。在前一个类型的电极反应中，例 3 的特点是：参与电极反应的物质分别处于溶液和气体两个相。我们把参与反应的物质中出现气体的电极反应称为气体电极反应。例 4 的特点是：氧化体和还原体都处于同一个溶液相中。我们把这种电极反应称为氧化-还原电极反应。

在金属电极反应的两个例子中，例 1 的特点是：电极反应乃是构成电极材料的金属同溶液中的金属离子互相转化的反应，整个电极系统只有金属材料 and 溶液两个相。我们把这一种金属电极叫做第一类金属电极。例 2 的情况则是：电极反应乃是构成电极材料的金属在溶液中的某种阴离子的参与下与金属的难溶盐互相转化的反应。电极系统中除了金属材料与溶液两个相外，还出现金属难溶盐（或在某些情况下是金属的难溶氧化物）这种第三相。我们将这类金属电极称为第二类金属电极。

构成电化学腐蚀过程的阳极反应都是金属电极反应，构成电化学腐蚀过程的阴极反应则在绝大多数情况下是前一种类型的电极反应，即气体电极反应和氧化-还原电极反应，尤以涉及氢或氧的气体电极反应为多。在比较少数情况下，也有由第一类金属电极反应作为电化学腐蚀过程的阴极反应的情况。

1.2 电 化 学 位^①

现在我们来讨论电极反应达到平衡的条件。从化学热力学中知道，对于一个化学反应



当反应式左边的体系的化学能高于反应式右边的体系的化学能时，反应就自发地按反应式自左向右的方向进行。相反，当反应式右边的体系的化学能高于反应式左边的体系的化学能时，反应就自发地按反应式自右向左的方向进行。正像水从位能高的地方自动地向位能低的地方流动一样，一个体系也总是从能量高的状态自动地向能量低的状态转变，在转变过程中释放能量或对外界做功。当反应式两边的体系的化学能相等时，这个化学反应达到平衡。此时反应自左向右与自右向左两个方向以相等的速度进行，从宏观上看起来，好像反应已停止进行，反应达到平衡。

对于式 (1-2-1) 来说，反应达到平衡，亦即反应式两边的体系的化学能相等的条件，可以表示为

$$(-\nu_A)\mu_A + (-\nu_B)\mu_B = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D$$

或

$$\nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D + \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B = 0 \quad (1-2-2)$$

式中化学计量系数 ν_j 的符号已在上节做过解释。 μ_A, μ_B, \dots 是相应物质在所在体系中的化学位。

现在我们来解释一下什么叫做一个物质在给定体系中的化学位。

如果有一个均匀的相 P。当我们将一种物质 M 加入到相 P 中去时(图 1-2-1)，我们必须做功来克服添加进去的物质 M 同相 P 中原有的物质之间的作用力。这样，就使得 P 这个相的自由能增高了。显然，如果往相 P 中添加物质 M 愈多，相 P 的自由能增量就愈大。在恒温恒压下一个体系的自由能称为自由焓，也称为吉卜斯自由能。在保持相 P 的温度和压力不变的条件下每添加 1mol 的物质 M 于相 P 中所引起的相 P 的吉卜斯能的变化量，就是物质 M 在相 P 中的化学位。若以 ΔG 表示相 P 的吉卜斯自由能的变化量， m_M 表示相 P 中物质 M 的物质的量，那么物质 M 在相 P 中的化学位就可以表示为

$$\mu_{M(P)} = \left(\frac{\partial G}{\partial m_{(M)}} \right)_{m_j, T, p} \quad (1-2-3)$$

^① “位” (potential)，有的书上称为“势”，如“化学位”称为“化学势”，“电化学位”称为“电化学势”。本书一概将 potential 称为“位”。

T 和 p 分别代表相 P 的绝对温度和压力。

为了简单起见，除了在必要的情况下，通常像在式 (1-2-2) 中那样，对于体系中物质 M 的化学位只写 μ_M 而省略了注明 M 所存在的相。

按式 (1-2-2)，在普遍情况下，一个化学反应达到平衡的条件可以写成

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (1-2-4) \quad \text{图 1-2-1 物质 M 加入到相 P 中}$$

式中， j 表示反应式中第 j 种物质。此时要注意前面已经说明过的关于反应式左方的物质的化学计量系数 ν_j 必须取负号的约定。

我们要讨论的是：一个电极反应达到平衡的条件应该如何表示？

一个电极反应既是一个化学反应，但又同普通的化学反应不同。主要不同之点是，在电极反应中，除了物质变化外，还有电荷在两种不同的导体相之间转移。故在电极反应中，除了化学能的变化外还有电能的变化，在电极反应达到平衡的能量条件中，除了考虑化学能之外，还要考虑荷电粒子的电能。上面已经讨论过一个相中只发生物质变化时的吉卜斯自由能变化，现在来考虑一个相中电荷发生变化时的电能的变化。

我们来讨论将一个单位正电荷从无穷远处移入相 P 内部所需做的功。设想这个单位正电荷是一个只有电荷而没有质量的点电荷。这意思是说，当我们将它从无穷远处移入到相 P 中时，只需克服它同相 P 之间的电作用力，而无须克服它同相 P 之间的化学作用力，因而只会引起相 P 的电能变化而不会引起相 P 的化学能变化。当然，这只是为了讨论方便而假想的情况，实际上并不存在没有质量的电荷。上面所述过程可以示意地用图 1-2-2 表示。

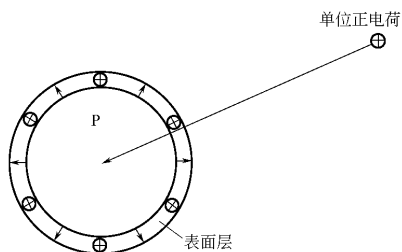
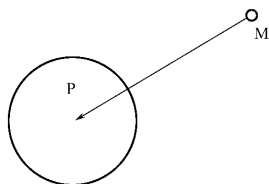


图 1-2-2 单位正电荷加入到相 P 中



如相 P 是带有电荷的(在图 1-2-2 中以相 P 的表面层中的“ \oplus ”表示)。当带单位正电荷的点电荷在无穷远处时，它同相 P 之间的静电作用力为零。但当这个单位正电荷向相 P 移近时，它就要受到相 P 携带的电荷所形成的电场的作。如果相 P 是像图 1-2-2 所示那样带正电的，为了克服相 P 外部电场的作用而将单位正电荷移向相 P，就需要对体系做电功；相反，如果相 P 是带负电的，则单位正电荷移向相 P 时，体系对外界做功。这个

功,叫做相 P 的外电位,用 ψ 表示。但当正电荷到达相 P 表面附近后,如要进入相 P,还要穿过相 P 的表面层(图 1-2-2)。一个相的表面层中的物质的分子同那个相内部的物质的分子的情况不同。在一个相的内部,每个分子所受到的作用力是各个方向相同的,但在一个相的表面层中,分子所受到的作用力就不再是各向相同的了。所以表面层中分子的排列要比相的内部的分子有秩序得多,这叫做定向排列。当每个分子中的电荷的中心不相重合,因而每一个分子相当于一个偶极子。表面层中分子的这种定向排列就使表面层成为一层偶极子层(在图 1-2-2 中用箭头“ \uparrow ”表示这种偶极子)。因此电荷穿过这层表面层也需要做电功。使一个单位正电荷穿过相 P 的表面层而需要做的电功称为相 P 的表面电位,用 χ 表示。所以,将一个单位正电荷从无穷远处移入相 P 内部所做的电功,是这两项电功之和:

$$\phi = \psi + \chi \quad (1-2-5)$$

ϕ 称为相 P 的内电位。

如果进入相 P 的不是单位正电荷,而是电量为 q 的正电荷,则需要做电功 $q\phi$ 。

因此,当我们将带有电荷的物质 M 加入到相 P 中时,需要做两种功:一种是克服物质 M 同相 P 内原有物质之间的化学作用力而做的化学功,一种是克服物质 M 所带电荷与相 P 的电作用力而做的电功。相 P 由于添加了带有电荷的物质 M 而引起的吉卜斯自由能的增量是这两项功之和。例如,若将 1mol 的带正电荷的离子(阳离子) M^{n+} 移到相 P 内,需做的化学功就是离子 M^{n+} 在相 P 中的化学位 $\mu_{M(P)}^{n+}$,需做的电功则是 1mol 的 M^{n+} 所带的电量与相 P 的内电位 $\phi_{(P)}$ 的乘积。1mol 的 M^{n+} 共携带 nF 库仑的正电量,相应的电功为 $+nF\phi_{(P)}$ 。因此,将 1mol 的正离子 M^{n+} 移入相 P 时,相 P 的吉卜斯自由能的变化为:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_{M^{n+}}} \right)_{m_j, T, \phi} = \mu_{M(P)}^{n+} + nF\phi_{(P)} = \bar{\mu}_{M^{n+}(P)} \quad (1-2-6)$$

现在,我们仿照化学位 μ 的定义,把 $\bar{\mu}$ 称为电化学位。 $\bar{\mu}_{M^{n+}(P)}$ 就是离子 M^{n+} 在相 P 中的电化学位。

我们不妨将式(1-2-6)所定义的电化学位看做是包括了化学位在内的更为广义的定义。因为对于不带电荷的物质 M 来说, $n=0$, 于是从式(1-2-6)就自然得到对于化学位的定义式(1-2-3)。

如果是带负电荷的阴离子 A^{n-} , 则 1mol 的 A^{n-} 所带电量为 nF 库仑的负电荷,将它移入相 P 时的电功为 $-nF\phi_{(P)}$ 。故在电化学位的定义中,应将相应的化学位减去 $nF\phi_{(P)}$ 。

定义了电化学位后,就可以像化学反应式的平衡条件由式(1-2-4)表达那